

**Zeitschrift:** Helvetica Physica Acta

**Band:** 30 (1957)

**Heft:** V

**Artikel:** Théorie de la résonance paramagnétique de l'euporium et du gadolinium soumis à un champ cristallin cubique

**Autor:** Lacroix, Roger

**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-112821>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 21.12.2024

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

## Théorie de la résonance paramagnétique de l'euporium et du gadolinium soumis à un champ cristallin cubique

par Roger Lacroix.

(20 IV 1957.)

*Résumé:* L'effet d'un champ cristallin cubique sur les ions  $\text{Eu}^{++}$  et  $\text{Gd}^{+++}$  a été étudié en tenant compte de la déviation du couplage Russell-Saunders.

Le spectre magnétique a été calculé par un développement en série pour un champ magnétique élevé faisant un angle quelconque avec les axes cristallins.

La répercussion de la structure fine sur la structure hyperfine, par l'intermédiaire d'effets de second ordre, a également été mise en évidence.

Les ions d'euporium bivalent et de gadolinium trivalent appartiennent tous deux à la configuration  $4f^7$ . Leur état fondamental est en première approximation un état  $^8S_{7/2}$ , huit fois dégénéré.

L'action d'un champ électrique de symétrie cubique lève partiellement cette dégénérescence, décomposant le niveau fondamental en deux niveaux doubles et un quadruple.

La dégénérescence restante est elle-même levée par l'application d'un champ magnétique statique, ce qui donne lieu à huit niveaux correspondant aux nombres quantiques magnétiques  $M = -\frac{7}{2}$ ,  $M = -\frac{5}{2}$ , ...,  $M = +\frac{7}{2}$ .

Enfin chacun des niveaux de structure fine se démultiplie sous l'action du couplage entre moments magnétiques électronique et nucléaire, provoquant une structure hyperfine particulièrement bien observable dans le cas de l'euporium.

### I. L'état fondamental de la configuration $4f^7$ .

C'est un fait bien connu que les électrons  $4f$  des ions des terres rares présentent un couplage spin-orbite qui répond dans une large mesure à l'approximation de Russell-Saunders. Les différents multiplets d'une configuration  $4f^n$  sont donc caractérisés par les nombres quantiques  $L$  et  $S$  correspondant respectivement aux moments cinétiques totaux orbital et de spin. Quant aux niveaux individuels, ils sont décrits par le nombre quantique  $J$ , qui correspond au mo-

ment cinétique total de l'ion. Chacun de ces niveaux est dégénéré  $2J + 1$  fois. Les  $2J + 1$  états correspondants étant dénombrés par le nombre quantique  $M$  qui est compris entre  $-J$  et  $+J$  et prend des valeurs entières ou demi-entières suivant que  $J$  est entier ou demi-entier.

Le niveau fondamental de la configuration  $4f^7$  est caractérisé par les nombres quantiques  $L = 0$ ,  $S = J = \frac{7}{2}$ , en vertu de la loi de Hund selon laquelle ce niveau est, parmi ceux qui ont la multiplicité la plus élevée, celui pour lequel  $L$  est maximum. C'est donc un niveau  ${}^8S_{\frac{7}{2}}$ .

Selon la quantification  $|LSJM\rangle$ , les états appartenant à ce niveau dégénéré huit fois s'écrivent  $|0 \frac{7}{2} \frac{7}{2} M\rangle$ .

Cependant deux faits expérimentaux nous montrent que l'approximation de Russell-Saunders est insuffisante pour expliquer le spectre magnétique des ions considérés.

1° Le facteur spectroscopique  $g$  du niveau fondamental n'est pas égal à la valeur prévue 2,0023, c'est-à-dire au rapport gyromagnétique du spin électronique.

2° En présence d'un champ électrique cristallin la dégénérescence du niveau fondamental est partiellement levée, ce qui ne devrait pas être le cas pour un état  $S$ .

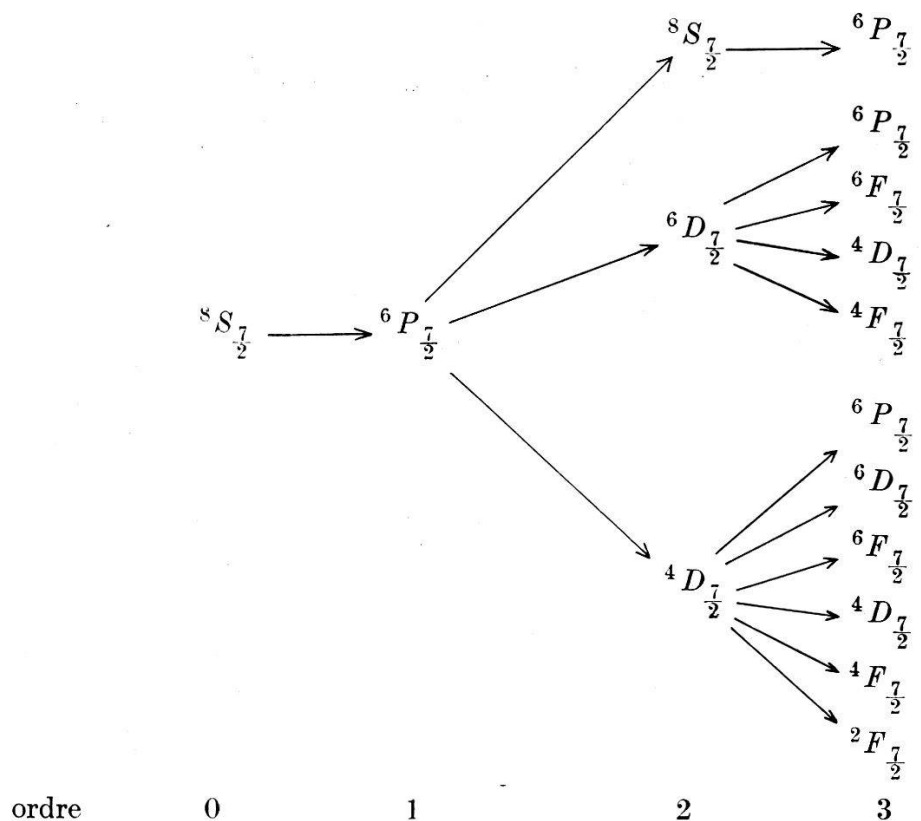
L'approximation de Russell-Saunders est fondée sur l'hypothèse que l'interaction spin-orbite est suffisamment faible vis-à-vis de l'interaction électrostatique des électrons pour qu'on puisse traiter chacun des multiplets indépendamment des autres.

Si tous les électrons de la configuration sont équivalents, l'interaction spin-orbite  $A$  est de la forme  $\zeta \sum_i (\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i)$  la sommation portant sur tous les électrons de la configuration. Cet opérateur commute avec  $\vec{J}$ : il est donc diagonal en  $J$  et  $M$  qui sont ainsi de bons nombres quantiques. L'approximation de Russell-Saunders revient à ne garder de la matrice de  $A$  que la partie qui est diagonale en  $L$  et  $S$ , c'est-à-dire l'opérateur  $\lambda(\vec{L} \cdot \vec{S})$ , qui commute avec  $L^2$  et  $S^2$  1).

Si on veut obtenir une meilleure approximation du niveau fondamental, il faut tenir compte également, par un calcul de perturbation, des éléments de matrice de  $A$  non diagonaux en  $L$  et  $S$ . Les états résultants n'appartiendront évidemment plus à une valeur déterminée de  $L$  et  $S$  et seuls  $J$  et  $M$  resteront de bons nombres quantiques.

Les seuls éléments de matrice de  $A$  différents de zéro sont ceux qui répondent aux restrictions  $\Delta L = 0, \pm 1$  et  $\Delta S = 0, \pm 1$ , en plus de celles déjà signalées:  $\Delta J = 0, \Delta M = 0$ .

Le tableau suivant nous indique quels sont les états qui, liés par des éléments de l'interaction spin-orbite, interviennent dans les différents ordres du calcul de perturbation.



En se limitant au deuxième ordre, les huit états du niveau fondamental s'expriment par le développement suivant :

$$\begin{aligned}
 | \frac{7}{2} M \rangle = & | 0 \frac{7}{2} \frac{7}{2} M \rangle - | 1 \frac{5}{2} \frac{7}{2} M \rangle \frac{\langle 1 \frac{5}{2} \frac{7}{2} M | A | 0 \frac{7}{2} \frac{7}{2} M \rangle}{E_{6P} - E_{8S}} \\
 & - \frac{1}{2} | 0 \frac{7}{2} \frac{7}{2} M \rangle \frac{\langle 0 \frac{7}{2} \frac{7}{2} M | A | 1 \frac{5}{2} \frac{7}{2} M \rangle \langle 1 \frac{5}{2} \frac{7}{2} M | A | 0 \frac{7}{2} \frac{7}{2} M \rangle}{(E_{6P} - E_{8S})^2} \\
 & + | 2 \frac{5}{2} \frac{7}{2} M \rangle \frac{\langle 2 \frac{5}{2} \frac{7}{2} M | A | 1 \frac{5}{2} \frac{7}{2} M \rangle \langle 1 \frac{5}{2} \frac{7}{2} M | A | 0 \frac{7}{2} \frac{7}{2} M \rangle}{(E_{6D} - E_{8S}) (E_{6P} - E_{8S})} \\
 & + \sum_{\alpha} | \alpha 2 \frac{3}{2} \frac{7}{2} M \rangle \frac{\langle \alpha 2 \frac{3}{2} \frac{7}{2} M | A | 1 \frac{5}{2} \frac{7}{2} M \rangle \langle 1 \frac{5}{2} \frac{7}{2} M | A | 0 \frac{7}{2} \frac{7}{2} M \rangle}{(E_{\alpha D} - E_{8S}) (E_{6P} - E_{8S})}
 \end{aligned}$$

où  $\sum_{\alpha}$  exprime la sommation sur les six états  $4D_{7/2}$  possibles dans la configuration  $f^7$ .

Les états du niveau fondamental étant ainsi établis, il nous est maintenant possible de calculer le facteur spectroscopique  $g$ .

Rappelons que la contribution à l'hamiltonien due à la présence d'un champ magnétique  $\vec{H}$  est de la forme suivante:

$$\mathfrak{H}_m = \beta \mu_0 \vec{H} (\vec{L} + g_e \vec{S})$$

où  $\beta = 0,9273 \cdot 10^{-23} \text{ Am}^2$  est le magnéton de Bohr,  
 $\mu_0 = 1,257 \cdot 10^{-6} \text{ Vs/Am}$ , la perméabilité du vide,  
 et  $g_e = 2,0023$ , le rapport gyromagnétique du spin électronique.

Si on suppose  $\vec{H}$  parallèle à l'axe de coordonnées  $Oz$ , on a:

$$\mathfrak{H}_m = \beta \mu_0 H (L_z + g_e S_z) = \beta \mu_0 H [J_z + (g_e - 1) S_z].$$

La variation d'énergie de l'état  $|JM\rangle$  en présence du champ magnétique vaut en première approximation

$$\Delta E = \langle JM | \mathfrak{H}_m | JM \rangle = \beta \mu_0 H \{M + (g_e - 1) \langle JM | S_z | JM \rangle\}.$$

On définit le facteur spectroscopique  $g$  comme coefficient de proportionnalité entre  $\Delta E$  et  $M$ .

$$\Delta E = g \beta \mu_0 H M \quad g = 1 + (g_e - 1) \frac{\langle JM | S_z | JM \rangle}{M}.$$

Calculons le facteur  $g$  de l'état fondamental  $|\frac{7}{2} M\rangle$  en nous limitant à la perturbation de premier ordre.

$$|\frac{7}{2} M\rangle = \left(1 - \frac{a^2}{2}\right) |0 \frac{7}{2} \frac{2}{2} M\rangle - a |1 \frac{5}{2} \frac{7}{2} M\rangle$$

où on pose

$$a = \frac{\langle 1 \frac{5}{2} \frac{7}{2} M | A | 0 \frac{7}{2} \frac{7}{2} M \rangle}{E_{6P} - E_{8S}}$$

indépendant de  $M$ . On obtient:

$$g = (1 - a^2) g(^8S_{\frac{7}{2}}) + a^2 g(^6P_{\frac{7}{2}}).$$

Selon la théorie bien connue de l'effet Zeeman,

$$g(^8S_{\frac{7}{2}}) = 1 + (g_e - 1) \cdot 1 = 2,0023$$

$$g(^6P_{\frac{7}{2}}) = 1 + (g_e - 1) \cdot \frac{5}{7} = 1,7160.$$

Essayons de donner une estimation numérique du  $g$  de l'ion  $\text{Gd}^{+++}$ . Ce calcul nécessite la détermination de la constante  $a$ , c'est-à-dire de l'élément de matrice  $\langle 1 \frac{5}{2} \frac{7}{2} M | A | 0 \frac{7}{2} \frac{7}{2} M \rangle$  et de la différence d'énergie  $E_{6P} - E_{8S}$ .

L'opérateur  $A = \zeta \sum_{i=1}^7 (\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i)$  étant somme d'opérateurs agissant sur chaque électron séparément, il est nécessaire d'exprimer l'état  $|0 \frac{7}{2} \frac{7}{2} \frac{7}{2} \rangle$  sous forme du produit antisymétrique des états d'un électron.

$$\left| 0 \frac{7}{2} \frac{7}{2} \frac{7}{2} \right\rangle = \begin{matrix} + & + & + & + & + & + & + \\ (3 & 2 & 1 & 0 & -1 & -2 & -3) \end{matrix}.$$

On obtient :

$$\begin{aligned} A \left| 0 \frac{7}{2} \frac{7}{2} \frac{7}{2} \right\rangle &= \left| 1 \frac{5}{2} \frac{7}{2} \frac{7}{2} \right\rangle \left\langle 1 \frac{5}{2} \frac{7}{2} \frac{7}{2} \right| A \left| 0 \frac{7}{2} \frac{7}{2} \frac{7}{2} \right\rangle \\ &= \zeta \left\{ \sqrt{\frac{3}{2}} \left[ \begin{matrix} + & + & + & + & + & + & - \\ (3 & 2 & 1 & 0 & -1 & -2 & -2) \end{matrix} - \begin{matrix} + & + & + & + & + & + & - \\ (3 & 1 & 0 & -1 & -2 & -3 & 3) \end{matrix} \right] \right. \\ &\quad - \sqrt{\frac{5}{2}} \left[ \begin{matrix} + & + & + & + & + & + & - \\ (3 & 2 & 1 & 0 & -1 & -3 & -1) \end{matrix} - \begin{matrix} + & + & + & + & + & + & - \\ (3 & 2 & 0 & -1 & -2 & -3 & 2) \end{matrix} \right] \\ &\quad \left. + \sqrt{3} \left[ \begin{matrix} + & + & + & + & + & + & - \\ (3 & 2 & 1 & 0 & -2 & -3 & 0) \end{matrix} - \begin{matrix} + & + & + & + & + & + & - \\ (3 & 2 & 1 & -1 & -2 & -3 & 1) \end{matrix} \right] \right\}. \end{aligned}$$

D'où il résulte :

$$\left\langle 1 \frac{5}{2} \frac{7}{2} \frac{7}{2} \right| A \left| 0 \frac{7}{2} \frac{7}{2} \frac{7}{2} \right\rangle = \sqrt{14} \zeta.$$

Quant à la valeur de  $\zeta$ , une interpolation des valeurs tirées de l'expérience par B. R. JUDD<sup>2)</sup> pour les ions  $\text{Eu}^{+++}$  et  $\text{Tb}^{+++}$  nous donne pour  $\text{Gd}^{+++}$   $\zeta = 1540 \text{ cm}^{-1}$ .

Il reste à évaluer la différence d'énergie  $E_{6P} - E_{8S}$ . La méthode de SLATER<sup>3)</sup> permet d'exprimer cet écart en fonction de trois paramètres  $F_2$ ,  $F_4$  et  $F_6$ .

$$E_{6P} - E_{8S} = 15 F_2 + 165 F_4 + 3003 F_6.$$

Si on utilise l'estimation numérique de B. R. JUDD<sup>2)</sup> pour ces paramètres, on trouve  $E_{6P} - E_{8S} = 31000 \text{ cm}^{-1}$ , alors que les mesures d'absorption citées par C. K. JØRGENSEN<sup>4)</sup> indiquent une limite inférieure de  $32000 \text{ cm}^{-1}$ . Nous adopterons donc cette dernière valeur.

$$a = \frac{\sqrt{14} \cdot 1540 \text{ cm}^{-1}}{32000 \text{ cm}^{-1}} = 0,180 \quad a^2 = 0,0325$$

$$g = 0,9675 \cdot 2,0023 + 0,0325 \cdot 1,7160 = 1,9930.$$

Le calcul de  $g$  au deuxième ordre serait extrêmement long, mais, vu la petitesse de l'effet des termes de cet ordre, on peut les estimer

assez grossièrement sans affecter sensiblement le résultat. On obtient alors :

$$g = 1,9925$$

ce qui est bon accord avec le résultat expérimental de RYTER<sup>5)</sup>

$$g = 1,9918 \pm 0,0010.$$

Les données spectroscopiques nous manquent pour développer un calcul semblable dans le cas de l'euporium.

## II. L'influence du champ électrique cristallin.

Étudions l'action d'un champ électrique de symétrie cubique sur l'état fondamental de la configuration  $4f^7$ .

La majeure partie de ce problème peut être traitée par la théorie des groupes.

Les huit états appartenant au niveau fondamental forment la base d'une représentation  $D_{\frac{7}{2}}$  du groupe des rotations. Celle-ci se décompose selon les représentations  $\Gamma_6$ ,  $\Gamma_7$  et  $\Gamma_8$  du groupe cubique, dont les deux premières sont à deux dimensions et la dernière quadridimensionnelle<sup>6)</sup>.

Cela signifie, selon le théorème de Wigner, que le niveau fondamental huit fois dégénéré se décompose sous l'action du champ cubique en deux niveaux doubles et un quadruple.

Si maintenant nous désirons connaître la position relative de ces niveaux, il nous faut procéder à un calcul de perturbation qui nécessite un examen plus détaillé du potentiel cristallin et de ses éléments de matrice.

Des considérations relevant également de la théorie des groupes nous montrent que le potentiel électrique cubique doit se développer en une série de polynômes homogènes en  $xyz$ , dont chacun est la base d'une représentation identique  $\Gamma_1$  du groupe de transformations laissant un cube invariant.

Il résulte de plus de cette théorie que les termes de degré supérieur à 6 du développement ne peuvent pas avoir d'action sur des électrons  $f$ .

Nous écrivons donc le potentiel  $V(\vec{x})$  en nous limitant aux termes de degré inférieur ou égal à 6 qui seront exprimés au moyen des fonctions de Laplace  $Y_l^m(\theta, \varphi)$ .

$$\begin{aligned} V(\vec{x}) &= a r^4 \left[ Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right] + b r^6 \left[ Y_6^0 - \sqrt{\frac{7}{2}} (Y_6^4 + Y_6^{-4}) \right] \\ &= a V_4(\vec{x}) + b V_6(\vec{x}). \end{aligned}$$

Dans cette expression, les trois axes quaternaires de la symétrie cubique ont été choisis comme axes de coordonnées.

Les constantes  $a$  et  $b$  dépendent de la façon dont le champ est créé, c'est-à-dire de la disposition des ions voisins et de leur distance.

Au premier ordre en  $V$ , le calcul de perturbation revient à résoudre l'équation séculaire

$$\left| \langle M' | V | M \rangle - \delta_{M'M} \Delta E \right| = 0$$

où  $\langle M' | V | M \rangle$  est l'élément de matrice du potentiel cristallin entre les états  $|\frac{7}{2}M'\rangle$  et  $|\frac{7}{2}M\rangle$ .

Les états  $|\frac{7}{2}M\rangle$  étant développés en états  $|LS \frac{7}{2}M\rangle$ , l'élément de matrice  $\langle M' | V | M \rangle$  s'exprimera en fonction d'éléments de matrice  $\langle L'S' \frac{7}{2}M' | V | LS \frac{7}{2}M \rangle$ .

Ceux-ci répondent à deux règles de sélection :

$$1^\circ \Delta S = S' - S = 0$$

$$2^\circ L' + L \geq 4 \quad \text{pour } V_4(\vec{x}) \quad \text{et} \quad L' + L \geq 6 \quad \text{pour } V_6(\vec{x}).$$

Il en résulte que nous aurons des éléments de matrice de  $V_4$  du type  $\langle {}^6D | V_4 | {}^6D \rangle$ ,  $\langle {}^6P | V_4 | {}^6F \rangle$  et  $\langle {}^4D | V_4 | {}^4D \rangle$ , qui seront multipliés par des facteurs du quatrième degré quant aux éléments de matrice de  $A$ . Ces termes nous donneront une approximation du cinquième ordre.

Les autres éléments de matrice de  $V_4$ , ainsi que ceux de  $V_6$ , n'interviennent qu'au sixième ou septième ordre.

On peut se demander quel est l'ordre de grandeur des termes que fait apparaître la deuxième approximation en  $V$ .

Comme il résulte de la théorie des groupes qu'un champ cubique ne peut lever la dégénérescence d'un niveau  $S$  ou  $P$ , le terme de degré le plus bas qui apparaît au deuxième ordre en  $V$  est de la forme

$$\sum \frac{\langle {}^6P | V | \rangle \langle | V | {}^6D \rangle}{E - E_{8S}}$$

multiplié par un facteur du troisième degré en  $A$ . Nous avons donc encore affaire à des termes de la cinquième approximation.

Cependant, comme les éléments de matrice de  $V$  sont au plus de l'ordre de  $100 \text{ cm}^{-1}$ , alors que ceux de  $A$  dépassent  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , cette deuxième partie en  $V^2 A^3$  est de faible importance devant la première, qui est en  $VA^4$ .



Ecrivons les éléments de matrice  $\langle M' | V | M \rangle$  qui apparaissent dans l'équation séculaire, en nous limitant aux termes de cinquième ordre\*).

$$\begin{aligned} \langle M' | V | M \rangle = & \left| \frac{\langle {}^6D_{\frac{7}{2}} | A | {}^6P_{\frac{7}{2}} \rangle \langle {}^6P_{\frac{7}{2}} | A | {}^8S_{\frac{7}{2}} \rangle}{(E_{6D} - E_{8S})(E_{6P} - E_{8S})} \right|^2 \left\langle 2 \frac{5}{2} \frac{7}{2} M' | V_4 | 2 \frac{5}{2} \frac{7}{2} M \right\rangle \\ & + \sum_{\alpha=1}^6 \sum_{\beta=1}^6 \frac{\langle {}^4D_{\frac{7}{2}} | A | {}^6P_{\frac{7}{2}} \rangle \langle {}^6P_{\frac{7}{2}} | A | {}^8S_{\frac{7}{2}} \rangle}{(E_{4D} - E_{8S})(E_{6P} - E_{8S})^2} \frac{\langle {}^6P_{\frac{7}{2}} | A | {}^4D_{\frac{7}{2}} \rangle}{(E_{4D} - E_{8S})} \\ & \times \left\langle \beta 2 \frac{3}{2} \frac{7}{2} M' | V_4 | \alpha 2 \frac{3}{2} \frac{7}{2} M \right\rangle \\ & + 2 \left[ \frac{\langle {}^6F_{\frac{7}{2}} | A | {}^6D_{\frac{7}{2}} \rangle \langle {}^6D_{\frac{7}{2}} | A | {}^6P_{\frac{7}{2}} \rangle \langle {}^6P_{\frac{7}{2}} | A | {}^8S_{\frac{7}{2}} \rangle}{(E_{6F} - E_{8S})(E_{6D} - E_{8S})(E_{6P} - E_{8S})^2} \right. \\ & \left. + \sum_{\alpha=1}^6 \frac{\langle {}^6F_{\frac{7}{2}} | A | {}^4D_{\frac{7}{2}} \rangle \langle {}^4D_{\frac{7}{2}} | A | {}^6P_{\frac{7}{2}} \rangle \langle {}^6P_{\frac{7}{2}} | A | {}^8S_{\frac{7}{2}} \rangle}{(E_{6F} - E_{8S})(E_{4D} - E_{8S})(E_{6P} - E_{8S})^2} \right] \\ & \times \left\langle 1 \frac{5}{2} \frac{7}{2} M' | V_4 | 3 \frac{5}{2} \frac{7}{2} M \right\rangle. \end{aligned}$$

Trop d'éléments spectroscopiques nous manquent pour qu'il soit possible de calculer les différents termes qui apparaissent dans cette expression. Heureusement, la théorie des groupes nous permet de calculer tous les éléments  $\langle M' | V | M \rangle$  à un facteur près. Il sera ainsi possible de connaître la position relative des niveaux.

L'action du potentiel  $V_4(\vec{x})$  auquel sont soumis les électrons peut s'exprimer par un opérateur  $V_4$  opérant sur les vecteurs  $|\frac{7}{2}M\rangle$ .

$$V_4 = V_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (V_4^4 + V_4^{-4}).$$

Les opérateurs  $V_4^0$ ,  $V_4^4$  et  $V_4^{-4}$  se transforment lors d'une rotation des axes comme les fonctions de Laplace  $Y_4^0$ ,  $Y_4^4$  et  $Y_4^{-4}$ .

Les éléments de matrice  $\langle M' | V_4^k | M \rangle$  sont proportionnels aux coefficients de Clebsch-Gordan  $c_{mm'}^J$

$$c_{mm'}^J = \sum_{\nu} (-1)^{\nu} \frac{\sqrt{(J+M)!(J-M)!(j+m)!(j-m)!(j'+m')!(j'-m')!}}{\nu!(\lambda-\nu)!(j-m-\nu)!(j+m-\lambda+\nu)!(j'+m'-\nu)!(j'-m'-\lambda+\nu)!}$$

$$\text{où on pose } J = j = \frac{7}{2} \quad m = M' \quad j' = 4 \quad m' = k \quad \lambda = 4.$$

\*) *Note ajoutée à la correction*: Une étude détaillée de la configuration  $f^7$ , que nous publierons prochainement, montre qu'en ne faisant intervenir que les états de cette configuration, seules les approximations d'ordre pair sont différentes de zéro. Il en résulte que l'expression qui suit est nulle et que le champ cristallin n'apparaît qu'à la sixième approximation, les termes prépondérants étant en  $V_4^5$ .

Le coefficient  $c_{mm'}^J$  n'est différent de zéro que si  $m - m' = M$ , c'est-à-dire si  $M - M' = k$ .

Les opérateurs apparaissant dans  $V_4$  ne présentant d'autres valeurs de  $k$  que 0 ou  $\pm 4$ , les éléments de matrice de  $\langle M' | V | M \rangle$  répondent à la règle de sélection  $\Delta M = 0, \pm 4$ .

Les éléments de matrice sont alors les suivants :

$$\begin{aligned} \left\langle \pm \frac{7}{2} | V | \pm \frac{7}{2} \right\rangle &= 7 A & \left\langle \pm \frac{5}{2} | V | \pm \frac{5}{2} \right\rangle &= -13 A \\ \left\langle \pm \frac{3}{2} | V | \pm \frac{3}{2} \right\rangle &= -3 A & \left\langle \pm \frac{1}{2} | V | \pm \frac{1}{2} \right\rangle &= 9 A \\ \left\langle \pm \frac{7}{2} | V | \mp \frac{1}{2} \right\rangle &= \sqrt{35} A & \left\langle \pm \frac{5}{2} | V | \mp \frac{3}{2} \right\rangle &= 5 \sqrt{3} A \end{aligned}$$

où  $A$  est une constante à déterminer par l'expérience.

L'équation séculaire présente, conformément à notre remarque préliminaire, deux solutions doubles ( $14 A$ ,  $-18 A$ ) et une quadruple ( $2 A$ ).

On peut se demander à laquelle des représentations  $\Gamma_6$  et  $\Gamma_7$  appartiennent respectivement les deux niveaux doubles. Pour le savoir, il est nécessaire de calculer les états du système perturbé.

Le plus simple pour les obtenir est de chercher quelles sont les combinaisons linéaires des états  $|M\rangle$  qui se transforment les unes dans les autres sous l'action des opérations qui engendrent le groupe cubique.

Les états ainsi obtenus sont les suivants :

$$\begin{aligned} |6,1\rangle &= \sqrt{\frac{5}{12}} \left| \begin{array}{c} 7 \\ 2 \end{array} \right\rangle + \sqrt{\frac{7}{12}} \left| \begin{array}{c} -1 \\ 2 \end{array} \right\rangle \\ |6,2\rangle &= \sqrt{\frac{5}{12}} \left| \begin{array}{c} -7 \\ 2 \end{array} \right\rangle + \sqrt{\frac{7}{12}} \left| \begin{array}{c} 1 \\ 2 \end{array} \right\rangle \\ |7,1\rangle &= \frac{\sqrt{3}}{2} \left| \begin{array}{c} 5 \\ 2 \end{array} \right\rangle - \frac{1}{2} \left| \begin{array}{c} -3 \\ 2 \end{array} \right\rangle \\ |7,2\rangle &= \frac{\sqrt{3}}{2} \left| \begin{array}{c} -5 \\ 2 \end{array} \right\rangle - \frac{1}{2} \left| \begin{array}{c} 3 \\ 2 \end{array} \right\rangle \\ |8,1\rangle &= \sqrt{\frac{7}{12}} \left| \begin{array}{c} 7 \\ 2 \end{array} \right\rangle - \sqrt{\frac{5}{12}} \left| \begin{array}{c} -1 \\ 2 \end{array} \right\rangle \\ |8,2\rangle &= \sqrt{\frac{7}{12}} \left| \begin{array}{c} -7 \\ 2 \end{array} \right\rangle - \sqrt{\frac{5}{12}} \left| \begin{array}{c} 1 \\ 2 \end{array} \right\rangle \\ |8,3\rangle &= \frac{1}{2} \left| \begin{array}{c} 5 \\ 2 \end{array} \right\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} \left| \begin{array}{c} -3 \\ 2 \end{array} \right\rangle \\ |8,4\rangle &= \frac{1}{2} \left| \begin{array}{c} -5 \\ 2 \end{array} \right\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} \left| \begin{array}{c} 3 \\ 2 \end{array} \right\rangle. \end{aligned}$$

Si on calcule l'énergie du niveau  $\Gamma_6$  on trouve:

$$\Delta E(\Gamma_6) = \frac{5}{12} \left\langle \frac{7}{2} \middle| V \middle| \frac{7}{2} \right\rangle + \frac{7}{12} \left\langle -\frac{1}{2} \middle| V \middle| -\frac{1}{2} \right\rangle + 2 \frac{\sqrt{35}}{12} \left\langle \frac{7}{2} \middle| V \middle| -\frac{1}{2} \right\rangle = 14 A.$$

Les états utilisés pour ce calcul ne sont qu'une première approximation, la solution exacte contenant en faible proportion des états pour lesquels  $J$  est différent de  $7/2$  et qui sont introduits par l'effet du champ cristallin. Il est du reste bien naturel que  $J$  ne soit plus tout à fait un bon nombre quantique, puisque le système n'a plus la symétrie sphérique.

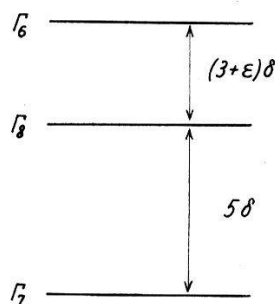


Fig. 1.

La répartition des niveaux est représentée sur la fig. 1, où on a posé  $4A = \delta$  et introduit le facteur  $\varepsilon \ll 1$  qui rend compte de la modification des écarts relatifs due aux termes de deuxième ordre du champ cristallin.

### III. Les niveaux dans le champ magnétique.

L'application du champ magnétique  $H$  fait apparaître dans l'hamiltonien un terme de plus, de la forme

$$\mathfrak{H}_m = g \beta \mu_0 \vec{H} \cdot \vec{J}.$$

Posons  $H_+ = H_x + iH_y$ ,  $H_- = H_x - iH_y$ , et définissons  $J_+$  et  $J_-$  de la même manière.

$$\mathfrak{H}_m = g \beta \mu_0 \left[ \frac{1}{2} (H_+ J_- + H_- J_+) + H_z J_z \right].$$

La position des niveaux d'énergie s'obtiendra par un calcul de perturbation. L'effet du champ magnétique étant du même ordre de grandeur que celui du champ électrique cristallin, le calcul de la première approximation doit se faire en considérant le système comme quasi-dégénéré.

Seule la perturbation de premier ordre est à considérer, la contribution des termes de deuxième ordre étant 30000 fois plus faible.

$(8+\varepsilon+\frac{7}{6}nu-x)$	$\frac{\sqrt{35}}{3}nu$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{35}{3}}pu$	0	$\frac{7}{6}qu$	$-\frac{\sqrt{35}}{6}qu$	0	0
$\frac{\sqrt{35}}{3}nu$	$(5+\frac{11}{6}nu-x)$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}pu$	$\frac{3}{2}pu$	$-\frac{\sqrt{35}}{6}qu$	$\frac{5}{6}qu$	0	0
$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{35}{3}}qu$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}qu$	$(5-\frac{1}{2}nu-x)$	$\sqrt{3}nu$	0	0	$\frac{3}{2}pu$	$\frac{\sqrt{3}}{2}pu$
0	$\frac{3}{2}qu$	$\sqrt{3}nu$	$(\frac{3}{2}nu-x)$	0	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}pu$	$-\frac{3}{2}pu$
$\frac{7}{6}pu$	$-\frac{\sqrt{35}}{6}pu$	0	0	$(8+\varepsilon-\frac{7}{6}nu-x)$	$-\frac{\sqrt{35}}{3}nu$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{35}{3}}qu$	0
$-\frac{\sqrt{35}}{6}pu$	$\frac{5}{6}pu$	0	0	$-\frac{\sqrt{35}}{3}nu$	$(5-\frac{11}{6}nu-x)$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}qu$	$\frac{3}{2}qu$
0	0	$\frac{3}{2}qu$	$\frac{\sqrt{3}}{2}qu$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{35}{3}}pu$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}pu$	$(5+\frac{1}{2}nu-x)$	$-\sqrt{3}nu$
0	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}qu$	$-\frac{3}{2}qu$	0	$\frac{3}{2}pu$	$-\sqrt{3}nu$	$(-\frac{3}{2}nu-x)$

=0

Notons  $l, m, n$ , les cosinus directeurs du champ magnétique  $\vec{H}$  par rapport aux axes  $xyz$ .

Si nous posons:  $p = l + im$ ,  $q = l - im$ , nous pourrions écrire:  $H_+ = pH$ ,  $H_- = qH$ ,  $H_z = nH$ .

Introduisons de plus les notations suivantes:

$$u = \frac{g\beta\mu_0 H}{\delta} \quad x = \frac{\Delta E}{\delta}.$$

L'équation séculaire, calculée à partir des états de première approximation du chapitre précédent, est alors de la forme (page 384).

Le développement d'un tel déterminant est excessivement long. On peut heureusement l'éviter au moyen de la méthode suivante:

Les coefficients de l'équation séculaire sont des polynômes en  $l, m$  et  $n$  qui doivent être invariants aux opérations du groupe cubique, c'est-à-dire aux permutations des axes et à leur changement de sens. L'invariance au changement de sens implique que les cosinus directeurs apparaissent au carré. Les seuls invariants de permutation linéairement indépendants qui peuvent se présenter dans les coefficients sont alors

$$l^2 + m^2 + n^2 = 1 \quad l^2 m^2 + m^2 n^2 + n^2 l^2 = \varphi \quad l^2 m^2 n^2 = \psi.$$

Comme chaque coefficient est combinaison linéaire de ces invariants, il suffit de le déterminer pour trois directions particulières de  $\vec{H}$ , et il sera alors connu pour n'importe quelle autre.

Les trois directions les plus commodes sont celles de plus haute symétrie, à savoir les axes quaternaires, ternaires et binaires.

$$\begin{array}{lll} 1^\circ \vec{H} \parallel A_4 & l = m = 0 \quad n = 1 & \varphi = \psi = 0 \\ 2^\circ \vec{H} \parallel A_3 & l = m = n = \frac{1}{\sqrt{3}} & \varphi = \frac{1}{3} \quad \psi = \frac{1}{27} \\ 3^\circ \vec{H} \parallel A_2 & l = m = \frac{1}{\sqrt{2}}; \quad n = 0 & \varphi = \frac{1}{4} \quad \psi = 0. \end{array}$$

Dans le premier cas, qui a déjà été traité en détail par KITTEL et LUTTINGER<sup>7)</sup>, l'équation séculaire se décompose d'elle-même en quatre parties, qui sont:

$$\left| \begin{array}{cc} \left( 8 + \varepsilon + \frac{7}{6} u - x \right) & \frac{\sqrt{35}}{3} u \\ \frac{\sqrt{35}}{3} u & \left( 5 + \frac{11}{6} u - x \right) \end{array} \right| = 0$$

$$\left| \begin{array}{cc} \left( 5 - \frac{1}{2} u - x \right) & \sqrt{3} u \\ \sqrt{3} u & \left( \frac{3}{2} u - x \right) \end{array} \right| = 0$$

et deux équations qui se déduisent de celles-ci en remplaçant  $u$  par  $-u$ .

Dans ce cas, la résolution est particulièrement simple. Les niveaux, que nous dénombrerons par le nombre  $M$ , qui est le bon nombre quantique à la limite, pour un champ magnétique élevé, s'expriment de la manière suivante en fonction de  $u$ .

$$\begin{aligned}
 M = \pm \frac{7}{2} \quad x &= \frac{\pm 3u + 13 + \varepsilon}{2} \pm \sqrt{4u^2 \mp (3 + \varepsilon) \frac{u}{3} + \frac{(3 + \varepsilon)^2}{4}} \\
 M = \pm \frac{5}{2} \quad x &= \frac{\pm u + 5}{2} \pm \sqrt{4u^2 \mp 5u + \frac{25}{4}} \\
 M = \pm \frac{3}{2} \quad x &= \frac{\mp u + 5}{2} \pm \sqrt{4u^2 \pm 5u + \frac{25}{4}} \\
 M = \pm \frac{1}{2} \quad x &= \frac{\mp 3u + 13 + \varepsilon}{2} \pm \sqrt{4u^2 \pm (3 + \varepsilon) \frac{u}{3} + \frac{(3 + \varepsilon)^2}{4}}.
 \end{aligned}$$

Le deuxième cas ne se résoud pas si simplement. Pour que l'équation séculaire se décompose en facteurs, il faut la construire avec d'autres états de base. Un tel changement d'axe est légitime, les espaces de représentation appartenant à  $\Gamma_6$ ,  $\Gamma_7$  et  $\Gamma_8$  étant définis à une transformation unitaire près.

$$|6, \alpha\rangle = a |6, 1\rangle + b |6, 2\rangle$$

$$|6, \beta\rangle = \bar{b} |6, 1\rangle - \bar{a} |6, 2\rangle$$

$$|7, \alpha\rangle = b |7, 1\rangle + a |7, 2\rangle$$

$$|7, \beta\rangle = \bar{a} |7, 1\rangle - \bar{b} |7, 2\rangle$$

$$|8, \alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [\bar{b} |8, 1\rangle - \bar{a} |8, 2\rangle + i\bar{a} |8, 3\rangle - i\bar{b} |8, 4\rangle]$$

$$|8, \beta\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [a |8, 1\rangle + b |8, 2\rangle + ib |8, 3\rangle + ia |8, 4\rangle]$$

$$|8, \gamma\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [\bar{b} |8, 1\rangle - \bar{a} |8, 2\rangle - i\bar{a} |8, 3\rangle + i\bar{b} |8, 4\rangle]$$

$$|8, \delta\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [a |8, 1\rangle + b |8, 2\rangle - ib |8, 3\rangle - ia |8, 4\rangle]$$

où 
$$a = \sqrt{\frac{\sqrt{3}+1}{2\sqrt{3}}} e^{i\frac{\pi}{8}} \quad b = \sqrt{\frac{\sqrt{3}-1}{2\sqrt{3}}} e^{-i\frac{\pi}{8}}.$$

L'équation séculaire construite sur ces états se décompose en trois facteurs qui sont les déterminants :

$$\begin{vmatrix} (8 + \varepsilon + \frac{7}{6}u - x) & \frac{\sqrt{35}}{3}u & 0 \\ \frac{\sqrt{35}}{3}u & (5 - \frac{7}{6}u - x) & i\sqrt{3}u \\ 0 & -i\sqrt{3}u & (-\frac{3}{2}u - x) \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} (5 - \frac{7}{6}u - x) & \frac{2\sqrt{2}}{3}u \\ \frac{2\sqrt{2}}{3}u & (5 + \frac{7}{6}u - x) \end{vmatrix} = 0$$

et un troisième qui se déduit du premier en remplaçant  $u$  par  $-u$ .

Le problème se présente de la même manière dans le troisième cas. Grâce à un changement de base adéquat, l'équation séculaire se décompose en deux facteurs :

$$\begin{vmatrix} (8 + \varepsilon + \frac{7}{6}u - x) & -\frac{\sqrt{35}}{6}u & \frac{1}{2}\sqrt{\frac{35}{3}}u & 0 \\ -\frac{\sqrt{35}}{6}u & (5 + \frac{5}{6}u - x) & -\frac{1}{\sqrt{3}}u & \frac{3}{2}u \\ \frac{1}{2}\sqrt{\frac{35}{3}}u & -\frac{1}{\sqrt{3}}u & (5 - \frac{3}{2}u - x) & -\frac{\sqrt{3}}{2}u \\ 0 & \frac{3}{2}u & -\frac{\sqrt{3}}{2}u & (\frac{3}{2}u - x) \end{vmatrix} = 0$$

et le même déterminant où on remplace  $u$  par  $-u$ .

Les équations séculaires des trois cas précédents sont aisées à développer. On obtient ainsi trois valeurs particulières pour chacun des coefficients de l'équation générale, qui sont de la forme  $a + b\varphi + c\psi$ . Les nombres  $a$ ,  $b$  et  $c$  s'obtiennent immédiatement par identification. On trouve alors pour l'équation séculaire la forme suivante :

$$\begin{aligned} & x^8 - (36 + 2\varepsilon)x^7 + [-21u^2 + (534 + 56\varepsilon + \varepsilon^2)]x^6 \\ & - \left[ -\left(567 + \frac{63}{2}\varepsilon\right)u^2 + (4180 + 620\varepsilon + 20\varepsilon^2) \right] x^5 \\ & + \left[ \frac{987}{8}u^4 - \left(\frac{12191}{2} + \frac{1946}{3}\varepsilon + \frac{427}{36}\varepsilon^2\right)u^2 \right. \\ & \left. + (18225 + 3400\varepsilon + 150\varepsilon^2) \right] x^4 \\ & - \left[ \left\{ \left(\frac{9939}{4} + \frac{1211}{8}\varepsilon\right) - (1320 + 140\varepsilon)\varphi \right\} u^4 \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \left( 33190 + \frac{15230}{3} \varepsilon + \frac{1540}{9} \varepsilon^2 \right) u^2 + (42000 + 9250 \varepsilon + 500 \varepsilon^2) \Big] x^3 \\
& + \left[ - \frac{3229}{16} u^6 + \left\{ \left( \frac{143117}{8} + \frac{12331}{6} \varepsilon + \frac{6139}{144} \varepsilon^2 \right) \right. \right. \\
& - \left. \left. \left( 17100 + 2500 \varepsilon + \frac{175}{3} \varepsilon^2 \right) \varphi \right\} u^4 - \left( \frac{192425}{2} + \frac{56300}{3} \varepsilon + \frac{7900}{9} \varepsilon^2 \right) u^2 \right. \\
& + \left. (40000 + 10000 \varepsilon + 625 \varepsilon^2) \right] x^2 \\
& - \left[ - \left\{ \left( \frac{40485}{16} + \frac{6525}{32} \varepsilon \right) - (3570 + 665 \varepsilon) \varphi + 3150 \varepsilon \psi \right\} u^6 \right. \\
& + \left\{ \left( \frac{214065}{4} + \frac{34535}{4} \varepsilon + \frac{3805}{12} \varepsilon^2 \right) - (67200 + 12800 \varepsilon + 550 \varepsilon^2) \varphi \right\} u^4 \\
& - \left. \left( 142500 + \frac{65625}{2} \varepsilon + 1875 \varepsilon^2 \right) u^2 \right] x \\
& + \left[ \frac{11025}{256} u^8 - \left\{ \left( \frac{257625}{32} + \frac{10425}{8} \varepsilon + \frac{3025}{64} \varepsilon^2 \right) - (20475 + 4725 \varepsilon + 175 \varepsilon^2) \varphi \right. \right. \\
& + \left. \left. \left( 33075 + 14175 \varepsilon + \frac{1575}{4} \varepsilon^2 \right) \psi \right\} u^6 + \left\{ \left( \frac{864225}{16} + \frac{21675}{2} \varepsilon + \frac{4325}{8} \varepsilon^2 \right) \right. \right. \\
& - \left. \left. (72000 + 18000 \varepsilon + 1125 \varepsilon^2) \varphi \right\} u^4 - \left. \left( 90000 + 22500 \varepsilon + \frac{5625}{4} \varepsilon^2 \right) u^2 \right] = 0.
\end{aligned}$$

A partir d'ici, nous allons, par raison de commodité, changer de système de quantification. Nous noterons  $|M\rangle$  un état propre de la composante  $J_z$  de  $\vec{J}$  le long de l'axe  $Oz'$  parallèle à  $\vec{H}$ . Ces états  $|M\rangle$  sont ceux du système lorsque  $H$  est grand.

L'équation du huitième degré qui nous donne les niveaux en fonction de  $u$ , donc de  $H$ , peut être résolue pour des champs élevés ( $u \gg 1$ ), ce qui est le cas expérimental, par un développement en série de  $1/u$ .  $\varepsilon$  et  $1/u$  étant tous deux petits devant 1, nous négligerons les termes à partir de  $1/u^3$ ,  $\varepsilon/u^2$  et  $\varepsilon^2/u$ . Les huit solutions, que nous numérotions au moyen du nombre quantique de champ élevé  $M$ , sont alors de la forme suivante:

$$\begin{aligned}
M = \pm \frac{1}{2} & \quad x = \pm \frac{u}{2} + a_1 \pm \frac{b_1}{u} + \frac{c_1}{u^2} \\
M = \pm \frac{3}{2} & \quad x = \pm \frac{3u}{2} + a_2 \pm \frac{b_2}{u} + \frac{c_2}{u^2} \\
M = \pm \frac{5}{2} & \quad x = \pm \frac{5u}{2} + a_3 \pm \frac{b_3}{u} + \frac{c_3}{u^2} \\
M = \pm \frac{7}{2} & \quad x = \pm \frac{7u}{2} + a_4 \pm \frac{b_4}{u} + \frac{c_4}{u^2}
\end{aligned}$$

où

$$\begin{aligned}
a_1 &= \frac{27}{4} - \frac{45}{4} \varphi + \varepsilon \left( \frac{7}{12} - \frac{35}{16} \varphi + \frac{175}{16} \psi \right) \\
a_2 &= \frac{15}{4} + \frac{15}{4} \varphi + \varepsilon \left( \frac{35}{16} \varphi - \frac{315}{16} \psi \right)
\end{aligned}$$



$$a_3 = \frac{5}{4} + \frac{65}{4} \varphi + \varepsilon \left( \frac{35}{48} \varphi + \frac{175}{16} \psi \right)$$

$$a_4 = \frac{25}{4} - \frac{35}{4} \varphi + \varepsilon \left( \frac{5}{12} - \frac{35}{48} \varphi - \frac{35}{16} \psi \right)$$

$$b_1 = \frac{35}{64} - \frac{1155}{32} \varphi + \frac{10875}{64} \varphi^2 - \frac{3675}{16} \psi \\ + \varepsilon \left( \frac{35}{96} - \frac{6965}{384} \varphi + \frac{27125}{384} \varphi^2 + \frac{29225}{384} \psi - \frac{146125}{384} \varphi \psi \right)$$

$$b_2 = \frac{75}{64} + \frac{405}{32} \varphi - \frac{6045}{64} \varphi^2 + \frac{2205}{16} \psi \\ + \varepsilon \left( \frac{1855}{128} \varphi - \frac{8435}{128} \varphi^2 - \frac{12915}{128} \psi + \frac{64575}{128} \varphi \psi \right)$$

$$b_3 = \frac{75}{64} - \frac{2465}{96} \varphi + \frac{18265}{192} \varphi^2 - \frac{735}{16} \psi \\ + \varepsilon \left( -\frac{7945}{1152} \varphi + \frac{36085}{1152} \varphi^2 + \frac{9415}{384} \psi - \frac{47075}{384} \varphi \psi \right)$$

$$b_4 = \frac{35}{64} + \frac{4375}{96} \varphi - \frac{23135}{192} \varphi^2 + \frac{105}{16} \psi \\ + \varepsilon \left( \frac{35}{96} + \frac{8225}{1152} \varphi - \frac{21665}{1152} \varphi^2 + \frac{5705}{384} \psi - \frac{28525}{384} \varphi \psi \right)$$

$$c_1 = -\frac{35}{512} - \frac{45675}{512} \varphi + \frac{472975}{512} \varphi^2 \\ - \frac{1170625}{512} \varphi^3 - \frac{72275}{128} \psi + \frac{361375}{128} \varphi \psi$$

$$c_2 = -\frac{375}{512} + \frac{23265}{512} \varphi - \frac{381645}{512} \varphi^2 \\ + \frac{1210275}{512} \varphi^3 + \frac{99225}{128} \psi - \frac{496125}{128} \varphi \psi$$

$$c_3 = +\frac{375}{512} + \frac{1260055}{4608} \varphi - \frac{2774425}{1536} \varphi^2 \\ + \frac{12813125}{4608} \varphi^3 - \frac{20825}{128} \psi + \frac{104125}{128} \varphi \psi$$

$$c_4 = +\frac{35}{512} - \frac{1058365}{4608} \varphi + \frac{2500435}{1536} \varphi^2 \\ - \frac{13169975}{4608} \varphi^3 - \frac{6125}{128} \psi + \frac{30625}{128} \varphi \psi$$

Dans les expériences de résonance paramagnétique, l'échantillon est soumis à un champ magnétique  $\vec{H}_1$ , de fréquence  $\nu$  perpendiculaire au champ statique  $\vec{H}$ , et aux dépens duquel de l'énergie est absorbée par des transitions dipolaires magnétiques entre les différents niveaux du système.

Comme nous avons choisi un système de quantification où les états de première approximation pour un champ élevé sont les  $|M\rangle$ , états propres de  $J_z$ , et que le champ magnétique de haute fréquence est perpendiculaire à l'axe  $Oz'$ , l'intensité des raies est proportionnelle en première approximation au facteur

$$\left| \langle M | J_x | M' \rangle \right|^2.$$

L'élément de matrice  $\langle M | J_x | M' \rangle$  n'est différent de zéro que si  $M - M' = \pm 1$ . Donc seules les transitions entre niveaux pour lesquelles  $M$  diffère d'une unité auront une intensité importante. Ces intensités sont dans les rapports suivants:

$$\begin{array}{ll} \left( \pm \frac{7}{2} \longleftrightarrow \pm \frac{5}{2} \right) & 7 \qquad \left( \pm \frac{3}{2} \longleftrightarrow \pm \frac{1}{2} \right) \quad 15 \\ \left( \pm \frac{5}{2} \longleftrightarrow \pm \frac{3}{2} \right) & 12 \qquad \left( -\frac{1}{2} \longrightarrow +\frac{1}{2} \right) \quad 16 \end{array}$$

Ecrivons enfin les écarts d'énergie entre les niveaux consécutifs, ce qui nous déterminera pour chacune des sept transitions la valeur du champ de résonance  $H_k = u_k \delta / g \beta \mu_0$ .

Posons  $X = h\nu/\delta$

$$\begin{array}{ll} \left( \frac{5}{2} \longrightarrow \frac{7}{2} \right) & X = u_1 + A_1 + \frac{B_1}{u_1} + \frac{C_1}{u_1^2} \\ \left( \frac{3}{2} \longrightarrow \frac{5}{2} \right) & X = u_2 + A_2 + \frac{B_2}{u_2} + \frac{C_2}{u_2^2} \\ \left( \frac{1}{2} \longrightarrow \frac{3}{2} \right) & X = u_3 + A_3 + \frac{B_3}{u_3} + \frac{C_3}{u_3^2} \\ \left( -\frac{1}{2} \longrightarrow \frac{1}{2} \right) & X = u_4 \qquad + \frac{B_4}{u_4} \\ \left( -\frac{3}{2} \longrightarrow -\frac{1}{2} \right) & X = u_5 - A_3 + \frac{B_3}{u_5} - \frac{C_3}{u_5^2} \\ \left( -\frac{5}{2} \longrightarrow -\frac{3}{2} \right) & X = u_6 - A_2 + \frac{B_2}{u_6} - \frac{C_2}{u_6^2} \\ \left( -\frac{7}{2} \longrightarrow -\frac{5}{2} \right) & X = u_7 - A_1 + \frac{B_1}{u_7} - \frac{C_1}{u_7^2} \end{array}$$

où  $A_1 = 5(1 - 5\varphi) + \frac{5}{24} \varepsilon (2 - 7\varphi - 63\psi)$

$$A_2 = -\frac{5}{2} (1 - 5\varphi) - \frac{35}{24} \varepsilon (\varphi - 21\psi)$$

$$A_3 = -3(1 - 5\varphi) - \frac{7}{24} \varepsilon (2 - 15\varphi + 105\psi)$$

$$B_1 = \frac{5}{8} (-1 + 114\varphi - 345\varphi^2 + 84\psi)$$

$$+ \frac{35}{192} \varepsilon (2 + 77\varphi - 275\varphi^2 - 53\psi + 265\varphi\psi)$$

$$B_2 = \frac{5}{12} (-92 \varphi + 455 \varphi^2 - 441 \psi) \\ + \frac{35}{36} \varepsilon (-22 \varphi + 100 \varphi^2 + 129 \psi - 645 \varphi \psi)$$

$$B_3 = \frac{5}{8} (1 + 78 \varphi - 423 \varphi^2 + 588 \psi) \\ + \frac{35}{384} \varepsilon (-4 + 358 \varphi - 1498 \varphi^2 - 1942 \psi + 9710 \varphi \psi)$$

$$B_4 = \frac{5}{32} (7 - 462 \varphi + 2175 \varphi^2 - 2940 \psi) \\ + \frac{35}{192} \varepsilon (4 - 199 \varphi + 775 \varphi^2 + 835 \psi - 4175 \varphi \psi)$$

$$C_1 = \frac{5}{1152} (-153 - 115921 \varphi \\ + 791229 \varphi^2 - 1299155 \varphi^3 + 26460 \psi - 132300 \varphi \psi)$$

$$C_2 = \frac{5}{2304} (675 + 105067 \varphi \\ - 488847 \varphi^2 + 192065 \varphi^3 - 432180 \psi + 2160900 \varphi \psi)$$

$$C_3 = \frac{5}{128} (-17 + 3447 \varphi \\ - 42731 \varphi^2 + 119045 \varphi^3 + 34300 \psi - 171500 \varphi \psi)$$

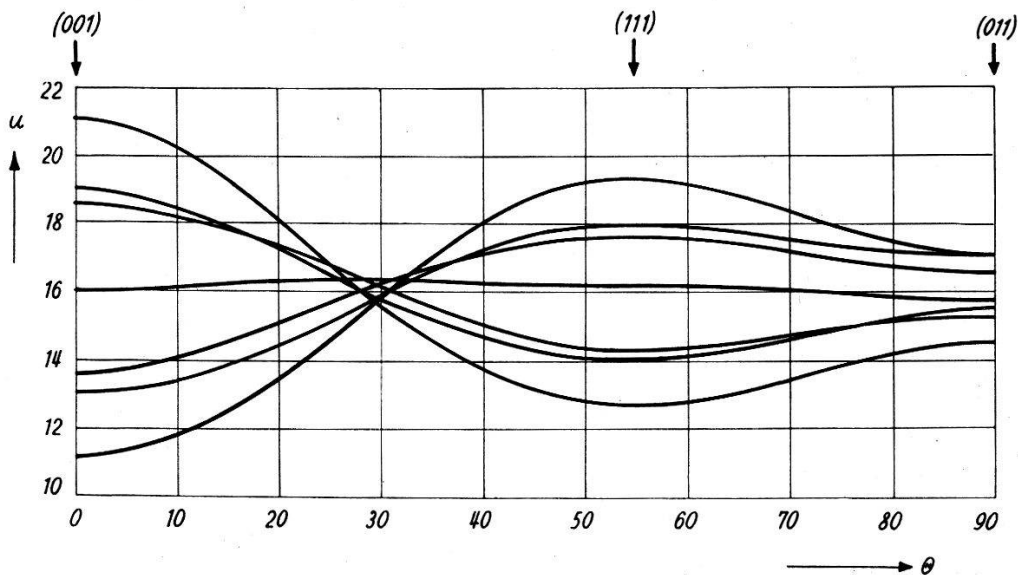


Fig. 2.

Dans chaque cas numérique particulier, l'inversion de la relation  $X(u_k)$  en  $u_k(X)$  se fait aisément par itération, la convergence étant très rapide.

Dans les applications à l'expérience, où  $X$  est au moins de l'ordre de 10, l'erreur relative faite en négligeant les termes en  $1/u^3$  dans les développements est au plus égale à  $10^{-4}$ .

La figure 2 représente la valeur du champ  $H$  pour les sept raies en fonction de l'angle que fait l'axe  $Oz'$  avec la direction (001) lorsqu'il tourne dans le plan normal à la direction (011). Les valeurs choisies des paramètres sont  $X = 16$ ,  $\varepsilon = 0$ .

#### IV. La structure hyperfine.

L'ion considéré étant soumis à un champ cristallin de symétrie cubique, l'hamiltonien d'interaction entre les moments électronique  $\vec{J}$  et nucléaire  $\vec{I}$  est isotrope.

$$\mathfrak{H}_N = \frac{K'}{\hbar^2} (\vec{J} \cdot \vec{I}) = \frac{K'}{\hbar^2} \left[ J_z I_z + \frac{1}{2} (J_+ I_- + J_- I_+) \right]$$

L'énergie d'un niveau caractérisé par les nombres quantiques magnétiques électronique  $M$  et nucléaire  $m$  vaut alors, si on développe le calcul de perturbation jusqu'au troisième ordre,

$$\begin{aligned} E_{Mm}(H) &= E_M(H) + K' Mm \\ &+ \frac{K'^2}{4} \left[ \frac{F(M) f(-m)}{E_M(H) - E_{M-1}(H)} - \frac{F(-M) f(m)}{E_{M+1}(H) - E_M(H)} \right] \\ &+ \frac{K'^3}{4} \left[ \frac{F(M) f(-m)}{\{E_M(H) - E_{M-1}(H)\}^2} (M-m-1) - \frac{F(-M) f(m)}{\{E_{M+1}(H) - E_M(H)\}^2} (M-m+1) \right] \end{aligned}$$

où  $E_M$  est l'énergie du niveau de nombre quantique  $M$  en l'absence d'interaction nucléaire, et où on note :

$$F(M) = (J + M)(J - M + 1) \quad \text{et} \quad f(m) = (I + m)(I - m + 1).$$

Considérons la transition permise par les règles de sélection  $M-1 \rightarrow M$ ,  $m \rightarrow m$  et notons

$$\Delta E_{Mm}(H) = E_{M-1,m}(H) - E_{Mm}(H) \quad \Delta E_M(H) = E_{M-1}(H) - E_M(H).$$

Lorsqu'on applique le champ magnétique oscillant de fréquence  $\nu$ , la résonance a lieu pour un champ statique  $H_{Mm}$  déterminé par  $h\nu = \Delta E_{Mm}(H_{Mm})$ .

Définissons de plus les champs  $H_M$  et  $H_0$  par les relations  $h\nu = \Delta E_M(H_M)$  et  $h\nu = g\beta\mu_0 H_0$ . Posons enfin  $K = K'/g\beta$ .

On obtient alors pour valeur du champ  $H_{Mm}$  :

$$\begin{aligned}
 H_{Mm} = H_M - Km - \frac{K^2}{4H_0} & \left[ F(M) f(-m) + F(-M+1) f(m) \right. \\
 & \left. - F(-M) f(m) \frac{\Delta E_M(H_M)}{\Delta E_{M+1}(H_M)} - F(M-1) f(-m) \frac{\Delta E_M(H_M)}{\Delta E_{M-1}(H_M)} \right] \\
 - \frac{K^3}{4H_0^2} & \left[ F(M) f(-m) (M-m-1) + F(-M+1) f(m) (M-m) \right. \\
 & \left. - F(-M) f(m) \left\{ \frac{\Delta E_M(H_M)}{\Delta E_{M+1}(H_M)} \right\}^2 (M-m+1) \right. \\
 & \left. - F(M-1) f(-m) \left\{ \frac{\Delta E_M(H_M)}{\Delta E_{M-1}(H_M)} \right\}^2 (M-m-2) \right].
 \end{aligned}$$

Lorsque l'écart  $(H_M - H_{M-1})$  entre les raies de structure fine est petit par rapport au champ  $H_0$ , on a  $\Delta E_M / \Delta E_{M\pm 1} \cong 1$  et  $H_{Mm}$  se réduit à la formule habituelle :

$$\begin{aligned}
 H_{Mm} = H_M - Km - \frac{K^2}{2H_0} & \left\{ [I(I+1) - m^2] - m[2M-1] \right\} \\
 - \frac{K^3}{2H_0^2} & \left\{ (2M-1)[2I(I+1) - 3m^2] \right. \\
 & \left. - m[J(J+1) + I(I+1) - 3M(M-1) - 2 - m^2] \right\}.
 \end{aligned}$$

Cependant, l'expérience montre<sup>5)</sup> que la structure fine peut être assez importante pour que le rapport  $\Delta E_M / \Delta E_{M\pm 1}$  soit très différent de 1. Dans le cas cité, il est compris entre 0,7 et 2.

Utilisant les valeurs expérimentales de RYTER<sup>5)</sup> pour  $K$  et  $\delta$ , nous avons représenté sur la figure 3 la structure hyperfine théorique d'une raie du spectre de l'ion  $^{151}\text{Eu}^{++}$  ( $I = 5/2$ ) pour  $H$  parallèle à la direction (001). C'est celle qui apparaît pour le champ le plus bas; elle correspond à la transition  $5/2 \rightarrow 7/2$  si  $\delta$  est positif.

Les trois schémas ont été calculés :

1° au premier ordre,

2° au troisième ordre en négligeant la structure fine,

3° au troisième ordre en tenant compte de la structure fine.

Il n'est pas sans intérêt de remarquer que, bien que l'hamiltonien  $\mathfrak{H}_N$  soit isotrope, la structure hyperfine ne l'est pas, son anisotropie étant due également à l'influence de la structure fine sur les termes de deuxième ordre.

La largeur totale de la structure hyperfine présente des extrema opposés lorsque le champ statique est orienté selon les directions (001) et (111). Si on utilise les mêmes valeurs de  $K$  et  $\delta$  que

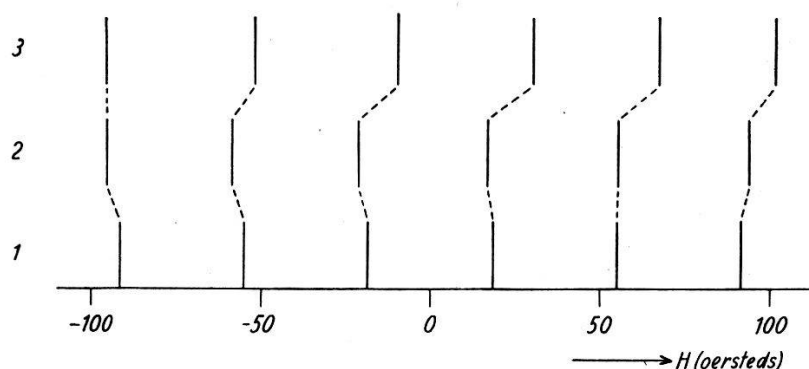


Fig. 3,

pour la figure 3, on trouve une variation de la largeur de la structure hyperfine avec la direction de  $\vec{H}$  comprise entre 5 et 10 gauss suivant la raie considérée<sup>8</sup>). On voit ainsi que cet effet n'est pas négligeable.

L'accord très satisfaisant des mesures de RYTER avec les résultats de cette étude théorique nous montre l'intérêt qu'il pourrait y avoir à approfondir certains points laissés en suspens, en particulier l'évaluation théorique des constantes  $\delta$  et  $\varepsilon$ . Pour notre part, nous avons commencé un travail dans ce sens, dont nous espérons qu'il nous permettra de tirer des résultats expérimentaux le maximum de renseignements sur les ions  $\text{Eu}^{++}$  et  $\text{Gd}^{+++}$ .

Je tiens en terminant à remercier M. J. C. HOLY pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée en effectuant une partie des longs calculs algébriques nécessités par cette étude.

Institut de Physique de l'Université, Genève.

### Bibliographie.

- 1) E. U. CONDON et G. H. SHORTLEY, *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge (1951), p. 194.
- 2) B. R. JUDD, *Proc. Phys. Soc.* **69** (1956), p. 157.
- 3) CONDON et SHORTLEY, loc. cit. Chap. 6 et 7.
- 4) C. K. JÖRGENSEN, *Dan. Mat. Fys. Med.* **29** (1955), No. 11.
- 5) C. RYTER, H. P. A., Article suivant.
- 6) H. A. BETHE, *Ann. Phys.* **3** (1929), p. 133.
- 7) C. KITTEL et J. M. LUTTINGER, *Phys. Rev.* **73**, 162 (1948).
- 8) R. LACROIX et C. RYTER, *Compte rendu du Colloque A.M.P.E.R.E. 1957 Archives des Sciences* **10**, Fascicule spécial, p. 132.